

16. М. Б. Боровиков, У. И. Гольдшлегер. Препринт ОИХФ АН СССР. Черноголовка, 1984.
17. Е. А. Некрасов, А. М. Тимохин. ФГВ, 1984, 20, 3.
18. Е. А. Некрасов, А. М. Тимохин. ФГВ, 1984, 20, 4.
19. Л. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1941, 11, 1.
20. А. П. Алдушин, С. Г. Каспарян. ФГВ, 1981, 17, 2.
21. Т. П. Нвлева, А. Г. Мержанов, К. Г. Шкадинский. Докл. АН СССР, 1981, 256, 4.
22. Т. П. Нвлева, П. М. Крипник, К. Г. Шкадинский. ФГВ, 1983, 19, 4.
23. Б. В. Канторович. Основы теории горения и газификации твердого топлива. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
24. В. В. Померанцев. Основы практической теории горения. Л.: Энергия, 1973.
25. А. А. Зенин, А. Г. Мержанов, Г. А. Нерсисян. ФГВ, 1981, 17, 1.
26. Е. А. Некрасов, В. К. Смоляков. ФГВ, 1985, 21, 1.
27. А. П. Алдушин, В. Д. Луговой, А. Г. Мержанов и др. Докл. АН СССР, 1978, 243, 6.
28. В. Я. Зырянов. Докл. АН СССР, 1980, 251, 3.

*Поступила в редакцию 12/XII 1984,
после доработки — 2/VII 1985*

МАКРОКИНЕТИКА ДЕГАЗАЦИИ В ПРОЦЕССЕ СВС

*В. А. Щербаков, А. Е. Сычев, А. С. Штейнберг
(Черноголовка)*

Во многих случаях для получения целевого продукта методом СВС [1] используется схема безгазового горения. Характерная особенность этого процесса состоит в том, что исходные и конечные вещества находятся в конденсированном состоянии.

В чистом виде безгазовое горение реализуется крайне редко. В реальных условиях горение сопровождается выделением газа [2]. Удаление примесей при синтезе целевого продукта иногда называют «самоочисткой», так как конечные продукты обладают обычно более высокой степенью чистоты, чем исходные вещества [3, 4].

Следует заметить, что наряду с положительными особенностями, связанными с очисткой конечного продукта, процессы газовыделения могут привести к таким нежелательным явлениям, как подъем давления в реакторе, а также недостаточно полное превращение, обусловленное разрыхлением реакционной массы. Знание закономерностей дегазации необходимо, таким образом, как для оценки характеристик взрывобезопасной эксплуатации реакторов горения, так и для отработки оптимальных условий получения качественных материалов.

Методика эксперимента. В газодинамическом плане безгазовое горение, сопровождающееся выделением следовых количеств газа, имеет много общего с фильтрационным. В обоих случаях ведущая реакция протекает с образованием конденсированных продуктов, причем процесс горения сопровождается течением газа в пористой среде. В этой связи при разработке методики изучения закономерностей дегазации использован опыт исследования фильтрационного горения металлов в газах [5].

Эксперименты проводили на установке, схема которой показана на рис. 1, в условиях, когда выделившийся газ мог фильтроваться только через торцы цилиндрического образца. Образцы горели в трех различных режимах, зависящих от направления фильтрации газа: только через исходную смесь; только через конечный продукт; как через исходную смесь, так и через конечный продукт.

Тщательно перемешанную исходную смесь запрессовывали в реакционную ячейку цилиндрической формы объемом 8,2 см³. На торцевой поверхности образца устанавливали сетчатые фильтры, которые предотвращали выброс шихты в газоприемные камеры. Объем каждой камеры 200 см³. Фильтры набирали из нескольких слоев металлической сетки с размером ячейки в свету 500 мкм. Образцы сжигали в среде аргона при

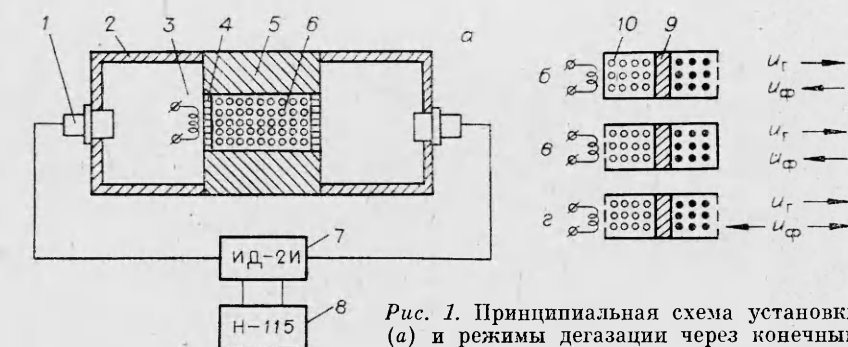


Рис. 1. Принципиальная схема установки (а) и режимы дегазации через конечный продукт (б), исходную смесь (в) и как через конечный продукт, так и через исходную смесь (г).
1 — датчик давления; 2 — газоприемная камера; 3 — поджигающая спираль; 4 — фильтры; 5 — реакционная ячейка; 6 — исходная смесь; 7 — преобразователь ИД-2И; 8 — шлейфовый осциллограф Н-115; 9 — фронт горения; 10 — конечный продукт.

исходном давлении, равном атмосферному. Реакцию инициировали раскаленной электрическим током вольфрамовой спиралью, установленной на одном из торцов образца. В процессе горения регистрировали изменение давления в газоприемных камерах, соединенных с «холодным» и «горячим» торцами. Давление измеряли индукционными датчиками типа ДД-10, сигналы с которых поступали на вход преобразователя ИД-2И, а затем регистрировали шлейфовым осциллографом Н-115.

Средние значения скоростей горения рассчитывали по характерным изменениям на кривых, отображающих нарастание давления в газоприемных камерах. Для определения температуры вытекающих газов внутри газоприемных камер установлены хромель-алюмелевые термопары.

Описанную установку использовали также для определения коэффициентов газопроницаемости по методике [6].

В качестве объектов исследования выбраны системы, горящие по твердофазному механизму ($Ta + C$) и с участием жидкой фазы ($Ti + C$). Для приготовления реакционной массы использовали материалы, характеристики которых приведены в таблице. В экспериментах варьировались исходная плотность образцов и степень разбавления пихты конечным продуктом.

Фильтрационные характеристики образца. Рассмотрим, как изменяются в процессе горения фильтрационные характеристики образца. Увеличение плотности исходного образца приводит к понижению коэффициента газопроницаемости в 4,1 раза (рис. 2, 3, 4). Из газодинамики известно [7], что проницаемость капиллярной системы пропорциональна квадрату свободного объема в образце ($k_f \sim v_{св}^2$). Для простоты расчетов представим пористое тело в виде системы с параллельно расположенными цилиндрическими капиллярами. Проницаемость образца будет определяться диаметром капилляров и их числом. Изменение k_f такой

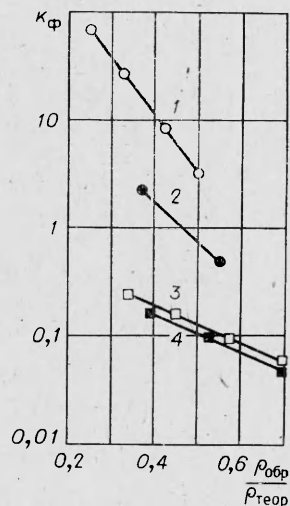
модели можно представить, как $\frac{k_{f1}}{k_{f2}} = \frac{v_{св1}^2}{v_{св2}^2}$ для случая, когда число

капилляров остается постоянным (индексы 1 и 2 соответствуют условиям до и после горения). В эксперименте $v_{св} = 0,30 \div 0,65$. Согласно теоретическим представлениям, k_f должен изменяться в 4,7 раза, что очень близко к значению, полученному из экспериментальных данных.

Материал	Марка	τ , %	d , мкм
Титан	ПТМ	98,9	<50
Тантал	ТУ 95-250-74	99,8	<10
Сайка	ПМ-15 ТС	99,0	<1

Примечание. τ — массовое содержание основного продукта; d — средний диаметр частиц.

Рис. 2. Зависимость коэффициента газопроницаемости k_{Φ} от исходной плотности для образцов, содержащих TiC (1), TaC (2), Ti + C (3) и Ta + C (4).



В процессе синтеза карбида тантала коэффициент газопроницаемости сгоревшего образца увеличивается на порядок. Чтобы описать такое повышение в рамках предложенной модели, свободный объем в образце должен возрасти в несколько раз. Однако, как следует из экспериментальных результатов, он увеличивается не более чем на 30%. Это противоречие можно устранить, если предположить, что при горении качественно изменяется структура образца. Масштаб изменения структуры можно найти при помощи системы уравнений

$$ND^4 = K, \quad (1)$$

$$ND^2 = 1, \quad (2)$$

где $N = n_1/n_2$ и $D = d_1/d_2$ — изменение числа и диаметра капилляров; $K = k_{\Phi 1}/k_{\Phi 2}$ — изменение проницаемости образца.

Из решения этой системы следует, что $D = \sqrt[4]{K}$, а $N = 1/K$. Уравнение (1) описывает зависимость k_{Φ} от диаметра капилляра, (2) отражает тот факт, что свободный объем в образце изменяется незначительно. Из решения следует, что увеличение проницаемости образца на порядок происходит при росте эффективного диаметра капилляров в 3 раза и одновременном уменьшении их числа на порядок.

При горении Ti + C, как и для предыдущей системы, свободный объем в образце возрастает не более чем на 30%, но k_{Φ} увеличивается на два-три порядка. Применяв описанную методику расчета, получим, что эффективный диаметр капилляров должен возрасти на порядок, а их число уменьшиться на два порядка.

Для объяснения полученных результатов представим схематично структуры исходных и сгоревших образцов (рис. 3). Реакционная смесь представляет собой совокупность частиц двух разнородных материалов (металл и неметалл), средние размеры которых отличаются на два-три порядка. Фильтрационное сопротивление очень велико из-за малого размера пор. В ходе химической реакции частицы сажи растворяются в металле, что приводит к изменению k_{Φ} . В первом случае $k_{\Phi 2}$ определяется размером пор между частицами карбида тантала, которые, естественно, значительно больше сажевых.

Еще сильнее изменяется структура образца при горении Ti + C, что связано с плавлением и растеканием титана по частицам сажи [8, 9]. Размер пор такого образца определяется размером частиц Ti.

С учетом близости в дисперсном составе исходных порошков Ti и Ta различие на порядок в фильтрационных характеристиках соответствующих

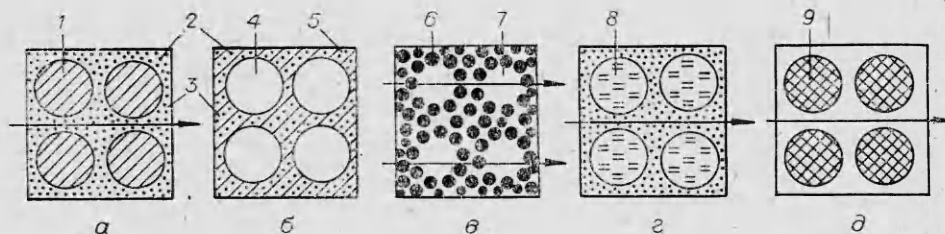


Рис. 3. Структурные схемы исходных (а, б) и сгоревших (в, г) образцов для систем Ti + C и Ta + C (стрелками показано направление фильтрации газов) и структура зоны капиллярного растекания металла при горении Ti + C (б).

1, 2 — частицы титана и сажи; 3 — открытые микропоры; 4 — закрытые макропоры; 5 — жидкий титан; 6 — частицы карбида титана; 7 — открытые микропоры; 8, 9 — частицы тантала и карбида тантала.

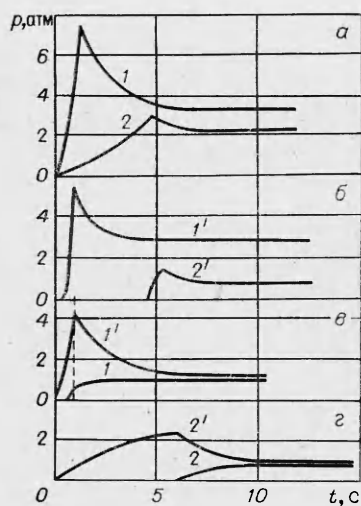


Рис. 4. Кривые роста давления газа в газоприемных камерах при дегазации:

а) через конечный продукт для систем $Ti+C$ (1) и $Ta+C$ (2); б) через исходное вещество для систем $Ti+C$ (1') и $Ta+C$ (2'); в, г) как через исходное вещество, так и через конечный продукт для систем $Ti+C$ и $Ta+C$ соответственно.

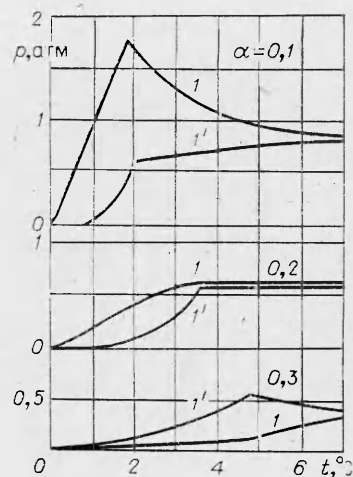


Рис. 5. Динамика роста давления газа в газоприемных камерах, соединенных с «горячим» (1) и «холодным» (1') торцами при горении системы $Ti+C$, разбавленной конечным продуктом.

щих карбидов удовлетворительно коррелирует с изменением геометрического масштаба, определяющего сопротивление фильтрации. Размер масштаба изменяется с переходом от диаметра частицы металла к эффективному зазору между этими частицами.

Газовыделение в системах $Ta+C$ и $Ti+C$. Рассмотрение процессов дегазации удобно начинать с анализа режимов, когда для истечения газа из образца открыт один из торцов. На рис. 4, а представлены типичные диаграммы нарастания давления при горении рассматриваемых систем в случае фильтрации газа через продукты горения. Видно, что начало газовыделения совпадает с началом горения. Давление в газоприемной камере монотонно повышается в течение всего времени горения. Окончанию процесса соответствуют характерные изломы на кривых, связанные с практическим прекращением газовыделения. Измеренные температуры газа в газоприемной камере составляют $200-400^\circ C$. Понижение давления, регистрируемое после сгорания всего образца, обусловлено остыванием газа.

При горении образцов в режиме, когда газ может вытекать только сквозь исходное вещество, давление в газоприемной камере начинает повышаться с заметным запаздыванием по отношению к началу горения (рис. 4, б). Это запаздывание связано с фильтрационными затруднениями, так как несгоревшая смесь, как показано выше, обладает значительно более низким коэффициентом фильтрации, чем продукты горения. Время задержки нарастания давления практически совпадает с временем горения. Это означает, что выделившийся при горении газ находится в порах образца до его полного сгорания.

Рассмотренные режимы газовыделения в системах $Ta+C$ и $Ti+C$ качественно не отличаются. Различия в дегазации при горении этих составов проявляются, когда для истечения газа открыты оба торца. На рис. 4, в, г приведены кривые роста давления газа в газоприемных камерах, соединенных с «холодным» и «горячим» торцами образца. Одновременно для обеих систем является истечение газа через конечный продукт. Здесь наблюдается полная аналогия с первым рассмотренным режимом дегазации. Фильтрация газа сквозь исходную часть образца происходит по-разному. Для системы $Ta+C$ давление в газоприемной камере, соединенной с холодным торцом, начинает возрастать только после

сгорания всего образца. Этот результат свидетельствует о том, что распределение выделившегося газа в сгоревшую и исходную части образца происходит в соответствии с фильтрационными сопротивлениями этих частей. Выше показано, что они отличаются более чем на порядок, поэтому при горении $Ti + C$ практически весь газ фильтруется через продукт горения. После сгорания всего образца газ из камеры, соединенной с «горячим» торцом, перетекает в камеру, соединенную с «холодным».

Несмотря на количественное различие фильтрационных параметров исходных и конечных продуктов в рассматриваемых составах, можно было бы ожидать качественного подобия в закономерностях дегазации. Однако, как показывает эксперимент, при горении $Ti + C$ поток газа, фильтрующийся сквозь исходное вещество, соизмерим с потоком, вытекающим через конечный продукт. При этом его давление на холодном торце начинает возрастать раньше, чем сгорает весь образец. Полученный результат можно объяснить, если предположить, что образовавшийся за счет плавления и капиллярного растекания слой жидкой фазы в значительной степени препятствует фильтрации через конечный продукт газа, выделившегося в зоне прогрева.

Большое фильтрационное сопротивление слоя жидкой фазы отмечалось при изучении горения циркония в азоте [10]. В случае безгазового горения со стадией капиллярного растекания слой жидкой фазы играет роль своеобразного поршня, который, двигаясь по образцу, выталкивает из него выделившийся газ.

Следует отметить, что регистрируемое предложенной методикой выделение примесного газа в процессе СВС в безгазовых системах может быть использовано для экспериментального изучения структурной макрокинетики. Очевидно, что процесс замены закрытых пор на открытые, проявляющийся в изменении фильтрационных характеристик, непосредственно связан с кинетикой фазообразования.

Положение источника газовыделения. Образование при горении системы $Ti + C$ жидкого продукта, обладающего большим фильтрационным сопротивлением, позволяет определить положение источника газовыделения. В общем случае возможно существование трех вариантов его расположения относительно газонепроницаемой стенки. Ситуация, когда источник газа сосредоточен в зоне конечного продукта, по-видимому, не реальна, так как весь выделившийся газ фильтровался бы через конечный продукт, а такой режим дегазации при горении этой системы не наблюдался.

В другом случае источник газовыделения может находиться как в зоне конечного продукта, так и в зоне прогрева. В эксперименте действительно отмечалась фильтрация газа и через сгоревшую и через исходную части образца. Однако интенсивность такого распределенного источника газа должна зависеть от температуры горения. Для проверки этого предположения рассмотрим результаты опытов с разбавлением реакционной массы конечным продуктом. Оказалось, что давление газа p в газоприемных камерах понижается (рис. 5). Вместе с этим изменяется и давление, установившееся к моменту сгорания всего образца в камерах, соединенных с «холодным» и «горячим» торцами. При горении исходного состава, содержащего 10% конечного продукта, величина p выше в камере, соединенной с «горячим» торцом. При разбавлении до 20% давление в газоприемных камерах оказывается равным. Дальнейшее разбавление исходной шихты приводит к тому, что p становится выше в камере, соединенной с «холодным» торцом.

Для большей наглядности результаты этих опытов представим в виде зависимостей удельного газовыделения¹ через исходное вещество и конечный продукт (рис. 6). Видно, что с увеличением α возрастает v_d ,

¹ Удельное газовыделение — объем газа, фильтровавшегося через один из торцов образца, приведенный к нормальным условиям, в расчете на 1 г исходной шихты (без учета инертного продукта). Общее удельное газовыделение — сумма удельных газовыделений через конечный продукт и исходное вещество.

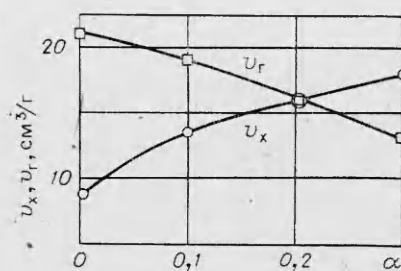


Рис. 6. Зависимость удельных газовыделений через конечный продукт v_r и через исходное вещество v_x при горении системы $Ti + C$ от степени разбавления α конечным продуктом.

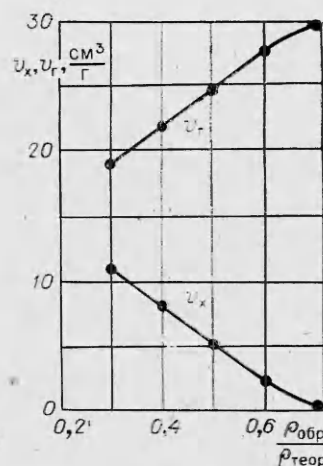


Рис. 7. Зависимость v_r и v_x при горении системы $Ti + C$ от исходной плотности образцов.

но общее удельное газовыделение остается постоянным. Из этого результата можно сделать два вывода: 1) конечный продукт не принимает участия в процессе дегазации; 2) интенсивность газовыделения не зависит от температуры горения, а следовательно, источник газа в конечном продукте отсутствует.

Рассмотрим третий вариант, когда источник газа сосредоточен в зоне прогрева. В пользу этого предположения указывает то, что с понижением температуры горения повышается v_x , но частично газ фильтруется и через конечный продукт. На вопрос — каким же образом газ попадает из зоны прогрева в конечный продукт, можно ответить следующим образом. Выделившийся в зоне прогрева газ не успевает покинуть образец, фильтруясь сквозь исходное вещество. Фильтрация газа через конечный продукт препятствует слой жидкой фазы. Но поскольку этот слой перемещается по образцу и набегаем на область с выделившимся газом, то происходит как бы «захват» части газа жидкой фазой. В результате этот газ попадает в зону химической реакции, откуда уже фильтруется через конечный продукт. Чем выше скорость горения u_r , а соответственно и скорость перемещения жидкой фазы, тем большее количество газа фильтруется через конечный продукт. Результаты опытов, представленные на рис. 7, подтверждают предложенный механизм. С увеличением исходной плотности образца, как известно, повышается u_r , а это приводит к росту дегазации через конечный продукт. При исходной плотности 0,7 практически весь газ фильтруется через сгоревшую часть образца.

Влияние дегазации на скорость горения. При рассмотрении закономерностей дегазации отмечалось, что большое влияние на них оказывает скорость горения. Интересно проанализировать обратную задачу — влияние газовыделения на u_r .

На рис. 8 приведены зависимости u_r от $\rho_{обр}/\rho_{теор}$ при различных режимах истечения газа из образцов². Видно, что режим дегазации не оказывает влияния на u_r состава $Ta + C$. Очевидно, в данном случае перенос тепла из зоны реакции в зону прогрева осуществляется только кондукцией.

Для $Ti + C$ обнаружено, что скорость горения значительно возрастает, когда созданы условия для фильтрации газа только сквозь исходное вещество. Увеличение скорости горения, по-видимому, связано с тем, что газ, находящийся при повышенном давлении в порах продукта го-

² Следует отметить, что измеренные u_r в системе $Ti + C$ в условиях, когда истечение газа может происходить в обе стороны относительно фронта горения, выше, чем в [11]. Это связано с различием в условиях проведения экспериментов. В [11] спрессованная смесь $Ti + C$ сжигалась без специальных приспособлений, препятствующих изменению геометрических размеров образца в процессе горения. Как было показано в [12], при такой постановке опыта регистрируемая скорость горения меньше истинной. В настоящей работе отсутствие изменения размеров образца в процессе горения обеспечивалось конструкцией установки (см. рис. 1).

Рис. 8. Зависимость скорости горения систем $Ta + C$ (темные точки) и $Ti + C$ (светлые) от исходной плотности образцов при различных режимах дегазации.

1 — через исходное вещество; 2 — через конечный продукт; 3 — как через исходное вещество, так и через конечный продукт.

рения, способствует растеканию расплавленного титана в направлении распространения фронта горения. Это приводит к более быстрому прогреву слоя исходного вещества, а следовательно, и к увеличению скорости горения. Оценочные расчеты показывают, что максимальное давление в порах может достигать 10^3 атм. Близкую по порядку величину составляет лапласовское давление при растекании жидкого титана по частицам сажи. В остальных режимах дегазации увеличение скорости горения не происходит, так как давление газа за фронтом горения существенно ниже (порядка 10 атм) по сравнению с лапласовским.

Следует отметить, что горение системы $Ti + C$ в рассмотренных двух предельных режимах протекает стационарно. В том случае, когда выделившийся газ фильтруется через продукт горения, давление за фронтом горения существенно ниже лапласовского, так как характерное время истечения газа из образца практически всегда значительно меньше времени горения. В этом режиме газ не оказывает никакого влияния на скорость растекания жидкой фазы, поэтому режим горения стационарный.

Во втором случае, когда газ фильтруется только сквозь исходное вещество, хотя давление за фронтом горения соизмеримо с лапласовским и оно оказывает влияние на скорость горения, то по мере приближения фронта горения к открытому торцу перепад давления остается практически постоянным, так как большая часть газа находится в порах конечного продукта при температуре горения. Давлением газа в зоне прогрева можно пренебречь, поскольку температура в этой части образца примерно на порядок меньше, чем в зоне реакции. Таким образом, перепад давления в основном определяется давлением газа за фронтом горения и остается постоянным в течение всего времени горения. Из этого можно сделать вывод, что второй рассматриваемый режим горения также является стационарным.

Авторы признательны А. Г. Мержанову за внимание к работе и полезные дискуссии.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Мержанов, В. М. Шкиро, И. П. Боровинская. БИ. 1971, 10.
2. В. И. Вершинников, А. К. Филоненко. ФГВ. 1978, 14, 5, 42.
3. Н. А. Мартиросян, С. К. Долуханян, Г. М. Мкртчян и др. Порошковая металлургия, 1977, 27 (175), 36.
4. Н. А. Мартиросян, А. В. Минасян, С. К. Долуханян. — В кн.: Проблемы технологического горения. Т. II. Химия, технология, свойства и применение продуктов горения. Черногловка, 1981.
5. А. Н. Питюлин, В. А. Щербаков, И. П. Боровинская и др. ФГВ, 1979, 15, 4, 9.
6. А. Ф. Беляев и др. Переход горения конденсированных систем во взрыв. М.: Наука, 1973.
7. В. М. Боришанский. — В кн.: Вопросы аэродинамики в котельно-топочных процессах. Л.: Госэнергоиздат, 1955.
8. В. М. Шкиро, И. П. Боровинская. ФГВ. 1976, 12, 6, 945.
9. Е. А. Некрасов, Ю. М. Максимов, М. Х. Зияудинов и др. ФГВ. 1978, 14, 5, 26.
10. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская, Ю. С. Володин. Докл. АН СССР. 1972, 206, 4, 905.
11. В. М. Шкиро, И. П. Боровинская. — В кн.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черногловка, 1975.
12. А. Г. Мержанов. Закономерности и механизм горения пиротехнических смесей титана и бора. Препринт. Черногловка, 1978.

Поступила в редакцию 24/XI 1984,
после доработки — 26/IV 1985

